



Espacenet

Bibliographic data: JP2001266667 (A) — 2001-09-28

OXIDE SUPERCONDUCTING CONDUCTOR AND ITS MANUFACTURING APPARATUS AND METHOD

Inventor(s): ONABE KAZUNORI; SAITO TAKASHI; NAGAYA SHIGEO ±

Applicant(s): FUJIKURA LTD; CHUBU ELECTRIC POWER ±

Classification: international: **H01B12/06; H01B13/00;** (IPC1-7): H01B12/06; H01B13/00
- european:

Application number: JP20000085240 20000324

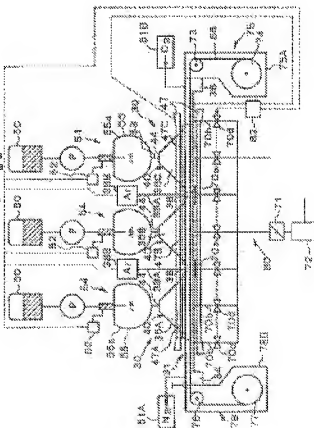
Priority number (s): JP20000085240 20000324

Also published as: JP3771107 (B2)

Abstract of JP2001266667 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technology for allowing the production of oxide superconducting conductor with a high critical current density having a superior crystal orientation through a configuration for allowing an arbitrary control of material type, temperature, and oxygen partial pressure for each gas supply section.

SOLUTION: The apparatus comprises a reactor 31 undergoing a CVD reaction which causes an oxide superconducting layer to be piled up on a surface of a base material, a raw material gas supply means 54 for feeding a raw material gas to the reactor 31, a gas discharge means 60 for discharging a gas in the reactor, and a control means for controlling these components. The reactor 31 is divided into the base material introduction portion 34, a reaction and production chambers 35A, 35B, 35C, and the base material delivery portion 36. The base material passing hole 39 is formed on a partition wall for each of these divisions. Inside the reactor are formed the base material carrying region R passing through the base material introduction portion, a plurality of reaction production chambers, and the base material delivery portion 36. Each of the reaction production chambers arranged in series is configured to be independently temperature controllable.



Last updated:
5.12.2011 Worldwide Database 5.7.31;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-266667

(P2001-266667A)

(43) 公開日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デフォルト [*] (参考)
H 0 1 B 12/06	Z A A	H 0 1 B 12/06	Z A A 5 G 3 2 1
13/00	5 6 5	13/00	5 6 5 D

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-85240 (P2000-85240)

(22) 出願日 平成12年3月24日 (2000.3.24)

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(71) 出願人 000213297

中部電力株式会社

愛知県名古屋市中区東新町1番地

(72) 発明者

尾崎 和憲

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会

社フジクラ内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外 3 名)

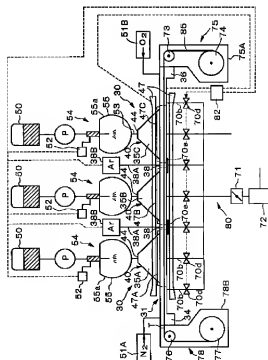
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導導体及びその製造装置並びに製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ガス供給部毎に原料の種類や温度、酸素分圧を任意に制御できる構成とすることで、結晶配向性に優れた臨界電流密度の高い酸化物超電導導体を製造することができる技術の提供を目的とする。

【解決手段】 本発明は、基材表面に酸化物超電導層を堆積させる C V D 反応を行うリアクタ 3 1 と、リアクタ 3 1 に原料ガスを供給する原料ガス供給手段 5 4 と、前記リアクタ内のガスを排気するガス排気手段 8 0 と、これらを制御する制御手段 8 2 とが備えられており、前記リアクタ 3 1 が、基材導入部 3 4 と、反応生成室 3 5 A、3 5 B、3 5 C と、基材導出部 3 6 とに区画され、これら隔壁に基材通過孔 3 9 が形成されて前記リアクタの内部に基材導入部と複数の反応生成室と基材導出部 3 6 とを通過する基材搬送領域 R が形成され、直列配置された各反応生成室が独自に温度制御自在に構成されてなることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀からなる基材上に、X線極点分析図における4回対称性を示す2軸配向された下地酸化物超電導層が形成され、この下地酸化物超電導層上に1層以上の上部酸化物超電導層が積層されており、前記下地酸化物超電導層が組成式 $Nd_1B_{a2}Cu_3O_7$ 、 $Yb_1Ba_2Cu_3O_7$ 、または、 $Sm_1Ba_2Cu_3O_7$ のいずれかで示されるものを主体とする酸化物超電導層であることを特徴とする酸化物超電導体。

【請求項2】 前記基材が $Ag\{100\}<001>$ 集合組織を有するものであることを特徴とする請求項1記載の酸化物超電導体。

【請求項3】 前記上部酸化物超電導層が、 $RE_1Ba_2Cu_3O_7$ なる組成（ただし、REは、Y、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Ybの中から選択される1種または2種以上を示す）で示される希土類酸化物系の超電導層であることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化物超電導体。

【請求項4】 酸化物超電導体の原料ガスを化学反応させて移動中の基材表面に酸化物超電導層として堆積させるCVD反応を行うリアクタと、該リアクタに原料ガスを供給する原料ガス供給手段と、前記リアクタ内のガスを排気するガス排気手段と、これらを制御する制御手段とが備えられてなる酸化物超電導体の製造装置において、

前記リアクタが、基材導入部と、反応生成室と、基材導出部とにそれぞれ隔壁を介して区画され、該反応生成室が基材の移動方向に直列に複数設けられ、これら隔壁に基材通過孔が形成されて前記リアクタの内部に基材導入部と複数の反応生成室と基材導出部とを通過する基材搬送領域が形成されるとともに、前記直列配置された各反応生成室が独自に温度制御自在に構成されることを特徴とする酸化物超電導体の製造装置。

【請求項5】 前記反応生成室が3段以上に形成され、1段目の反応生成室が600℃～730℃の温度範囲に制御自在とされるときに、前記2段目以降の反応生成室が750℃～800℃の温度範囲に制御自在とされることを特徴とする請求項4記載の酸化物超電導体の製造装置。

【請求項6】 酸化物超電導体の原料ガスをリアクタ内で化学反応させて移動中の基材表面に酸化物超電導層として堆積させる酸化物超電導体の製造方法において、原料ガスを化学反応させる反応生成室を複数設けたりリアクタを用いるとともに銀の基材を用い、この基材上に前記リアクタの第1段目の反応生成室において600℃～730℃の温度範囲で行う低温成膜処理で下地酸化物超電導層を形成した後、前記リアクタの第2段目以降の反応生成室において750℃～800℃の温度範囲で行う高温成膜処理で上部酸化物超電導層を形成することを特徴と

する酸化物超電導体の製造方法。

【請求項7】 前記下地酸化物超電導層として $Nd_1Ba_2Cu_3O_7$ 、 $Yb_1Ba_2Cu_3O_7$ 、または $Sm_1Ba_2Cu_3O_7$ のいずれかの組成式で示される酸化物超電導層を主体として用いることを特徴とする請求項6記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項8】 前記上部酸化物超電導層として、 $RE_1Ba_2Cu_3O_7$ なる組成（ただし、REは、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Ybの中から選択される1種または2種以上を示す）で示される希土類酸化物系の超電導層を用いることを特徴とする請求項6記載の酸化物超電導体の製造方法。

【請求項9】 前記基材として、 $\{100\}<001>$ 集合組織を有する銀のテープ基材を用いることを特徴とする請求項6または7に記載の酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は銀の基材上に化学気相蒸着法（CVD法）を用いて結晶配向性の良好な酸化物超電導層を形成する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、電力ケーブル、マグネット、エネルギー貯蔵、発電機、医療機器、磁気シールド機器、電流リード等の用途として、酸化物超電導層の利用が計画されており、その製造方法の中でも、化学気相蒸着法（CVD法）が有望視されている。

【0003】 このCVD法は、スパッタなどの物理的気相堆積法や真空蒸着法等の他の気相法に比べて、基材形状の制約が少なく、大面積の基材に高速で薄膜形成が可能な手段として知られている。ところが、前述のCVD法においては、原料ガスの仕込み組成や供給速度、キャリアガスの種類や反応ガスの供給量、あるいは、反応リアクタの構造に起因する成膜室でのガスの流れの制御など、他の成膜法には見られない独特の制御パラメータを数多く有しているがために、CVD法を用いて良質な酸化物超電導層を形成するための条件の最適化が難しいという欠点があった。

【0004】 そして、この種の酸化物超電導体は、結晶の配向性が乱れると、臨界電流密度が著しく低下することが知られているとともに、結晶の特定の方向に電気を流し易く、特定の方向に電気を流しにくいという異性を有しているので、酸化物超電導層を通電用を使用するためには、酸化物超電導層の結晶構造を整え、その上に結晶構造の特定の方向を通電方向に揃える必要がある。換言すると、基材上に酸化物超電導層を形成する場合、酸化物超電導層の2軸配向（面内配向）を実現する必要がある。そのためには、基材の格子定数を酸化物超電導材料の格子定数に近付ける必要があるとともに、基材表

面の結晶性が擬似単結晶的に揃っている必要がある。

【0005】このような要望から、酸化物超電導層形成用の基材として、面内配向させたYSZ（イットリウム安定化ジルコニア）の中間層をハステロイ基材（Ni合金基材）上に形成した複合基材、圧延と熱処理によって集合組織を形成した銀からなるテープ基材、圧延と熱処理により集合組織を形成し、更に、酸化物中間層を形成したNi合金テープ基材などが検討されている。前述の基材上に酸化物超電導層を形成する場合、基材構成材料と酸化物超電導材料との反応性が低いことが重要な要素であり、更に基材上に形成した酸化物超電導層に通電している際に常電導状態に移転することを防止して超電導特性を安定化するための安定化材の複合についても検討する必要がある。

【0006】これらの技術背景において、銀の基材は酸化物超電導層との反応性が小さいことで知られており、基材上に酸化物超電導層を直接成膜できる唯一の金属材料として知られており、銀自身が非磁性で低抵抗な特徴も有し、銀の基材に安定化材の性能を兼ね備えさせることができることから、銀の基材を用いることでコンパクトな構造の酸化物超電導線材を実現することが可能であると考えられている。また、圧延と熱処理により集合組織を形成した銀テープ基材として、基材の表面に結晶の（100）面を、基材長手方向に結晶の<100>方向を優先的に備えた立方体集合組織を有するAg{100}<001>なる基材が開発されており、基材表面積の90%以上をとり、この結晶方位で揃えられた高品質な基材を用いることが可能となってきている。

【0007】ところで、本発明者が実験したところ、上述の如きAg{100}<001>集合組織を有する基材上に、先のCVD法によってY₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成の超電導層を合成した場合、基材面内で2種類の配向成分が混在した超電導層となってしまうことを知見している。これら2種類の配向成分とは、銀基材の結晶の<100>軸に対し、Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成の超電導層の<100>軸を平行とする、cube-on-cubeと称することができる成分と、この成分に対してY₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成の超電導層の<100>軸を45度回転させたdiagonal-on-cubeと称することができる成分の2種類の配向成分であると考えられている。

【0008】以下にこの実験の概要を説明する。図12はこの実験に用いたCVD装置の概略構成を示すもので、このCVD装置Gは、筒形の横長のリアクタ1、このリアクタ1の上部中央に立設されたピラミッド型の中空のガス供給部2と、このガス供給部2の外部に接続された気化器3と、この気化器3に接続されたポンプPおよび原料溶液収納タンク5と、前記リアクタ1の底部に形成された排気ユニット6と、この排気ユニット6に接続された排気筒7と、前記リアクタ1の周囲部に設けられた加熱ヒータ8と、前記リアクタ1の一方の端部に

接続された基材巻取装置9とを主体として構成されている。そして、前記リアクタ1の他方の端部に形成された導入口からテープ状の基材10をリアクタ1の内部に導入できるように構成され、この基材10を前記ガス供給部2の下方領域を通過させた時に吹き付けた反応ガスにより酸化物超電導層を基材10上に形成し、その後巻取装置9に巻き取ることができるように構成されている。

【0009】図12に示すCVD装置Gを用い、基材として、厚さ0.05mm、幅3mm、長さ100cmの銀テープ（Ag{100}<001>集合組織の基材）を用い、基材移動速度1.0m/h、合成温度800℃、原料仕込み組成比をY：Ba：Cu＝1.0：2.7：3.0とし、THF原料溶液濃度7.3wt.%、THF原料供給速度0.27ml/分、反応圧力5.0Torr（＝5×133Pa）、酸素分圧値を1.25Torr（＝1.25×133Pa）として、ガス供給部2から基材10上に原料ガスを吹き付け、移動中の基材上にY₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成の酸化物超電導層を連続成膜した。ここで、THF（テトラヒドロフラン）原料溶液7.3wt.%とは、Ba-ビス-2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオン-ビス-1,107エナンチオロン（Ba（thd）₂（phen）₂）と、Y（thd）₃とCu（thd）₂をY：Ba：Cu＝1.0：2.7：3.0のモル比で混合し、テトラヒドロフラン溶液に7.3wt.%になるように添加した、酸化物超電導体製造用CVD原料溶液として著名なものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上のように得られた酸化物超電導体の長さ10mmの部分を取り出し、この部分の酸化物超電導体中に形成された酸化物超電導層について、Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}（103）のX線極点分析を行い、その結果を図13に示し、用いた銀基材についてAg（220）のX線極点分析を行い、その結果を図14に示す。図13に示すX線極点分析図から、得られた酸化物超電導層においては、Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成の酸化物超電導層の（103）極点が8回対称性を示しており、Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成の酸化物超電導体の結晶が面内で2種類の結晶配向性を持っていることが明らかとなった。また、図14に示すX線極点分析図から、銀基材には明瞭な4回対称性が認められており、銀基材の結晶は{100}<001>の立方体集合組織となつており、このことが判明した。続いて、以上のように得られた酸化物超電導体の臨界電流密度を4端子法により測定したところ、液相窒素温度無磁場中（77K、0T）において、1～4×10⁴A/cm²となり、超電導特性としては十分であることが判明した。この実験結果から、銀の基材上に酸化物超電導層を形成する形式の酸化物超電導テープにおいて、更に高い超電導特性を得るためには、酸化物超電導層の結晶を1種類のみの（cube-on-

cubeと称することができる成分のみ、あるいは、diagonal-on-cubeと称することができる成分のみ)に制御する必要があることが明らかとなった。

【0011】次に、図15は本発明者が先に特許出願しているCVD装置の一例を示すもので、この例のCVD装置Hは、先のCVD装置Gを改良し、酸化物超電導層の合成速度を向上させるとともに、酸化物超電導層の厚さを改善できるように構成した装置である。この一例のCVD装置Hは、図12に示すCVD装置Gと同様のリクタ1の中央部に3基のピラミッド型の中空のガス供給部2A、2B、2Cを備え、ガス供給部2Aに気化器3AとポンプPと原料溶液収納タンク5Aを接続して設け、ガス供給部2Bに気化器3BとポンプPと原料溶液収納タンク5Bを接続して設け、ガス供給部2Cに気化器3CとポンプPと原料溶液収納タンク5Cを接続して設けた構成であり、その他の構成は図12に示すCVD装置Gと同等の構造とされている。

【0012】図15に示すCVD装置Hを用い、基材として厚さ0.05mm、幅3mm、長さ100cmの銀テープ (Ag (100)<001>集合組織の基材)を用い、基材移動速度3.0m/h、合成温度800℃、原料仕込み組成比を $Y:B:Cu=1.0:2.7:3.0$ とし、THF原料溶液濃度7.3wt.%、THF原料供給速度0.27ml/分、反応圧力5.0 Torr ($=1.33 \times 10^5$ Pa)、1段目のガス供給部2Aの酸素分圧を1.35 Torr ($=1.35 \times 10^5$ Pa)、2段目のガス供給部2Bの酸素分圧を1.35 Torr ($=1.35 \times 10^5$ Pa)、3段目のガス供給部2Cの酸素分圧を1.4 Torr ($=1.4 \times 10^5$ Pa)に設定し、ガス供給部2A、2B、2Cから基材10上に先の例と同等の組成の原料ガスを吹き付け、移動中の基材上に $Y_1B_aZ_cCu_3O_x$ なる組成の酸化物超電導層を連続成膜した。

【0013】得られた酸化物超電導層の長さ10cmの部分を取り出して4端子法により臨界電流密度を測定したところ、液体窒素温度、無磁場 (77 K、0 T) において、 $1 \sim 4 \times 10^4$ A/cm²となり、先の例の酸化物超電導層の場合と同様に超電導特性としては不十分であることが判明した。これは、図15に示すCVD装置Hが、高速成膜には効果があるものの、酸化物超電導層の結晶配向性向上には寄与しないことを意味しているものと考えらる。

【0014】本発明者は、先のCVD装置G、Hによって製造された酸化物超電導層が、基材面内で2種類の結晶配向性を示す原因として、両者の格子定数の不整合 ($Y_1B_aZ_cCu_3O_x$ なる組成の酸化物超電導層の結晶のa軸が3.86 Åであるのに対して、銀の結晶のa軸が4.09 Åである。) によるためであると推定している。従って、銀に対してより格子定数のマッチングが良好な酸化物超電導材料を用いることで面内配向性を1種

類 (cube-on-cubeと称することができる成分、または、diagonal-on-cubeと称することができる成分の1種類)に制御する可能性があるものと考えている。

【0015】更に本発明者は、酸化物超電導層の合成温度が通常800℃程度と非常に高温であり、両者の格子不整合による影響は高温になるほど大きく考えられるため、酸化物超電導層をできる限り低温で合成することで、結晶不整合の影響を小さくすることができるものと考えている。また、本発明者は、成膜温度を低くすることで面内配向性を1種類 (cube-on-cubeと称することができる成分) に制御することができるという可能性があるものと考えている。

【0016】本発明は前述の背景に基づいてなされたもので、銀の基材上に結晶配向性に優れ、臨界電流密度の高い酸化物超電導層を備えた酸化物超電導層を提供することを目的の1つとする。本発明は前記課題を解決するためになされたもので、銀の基材上に結晶配向性に優れた $Nd_1B_aZ_cCu_3O_x$ 、 $Yb_1B_aZ_cCu_3O_x$ 、または、 $Sm_1B_aZ_cCu_3O_x$ のいずれかの組成式の地下酸化物超電導層を備え、その上に上部酸化物超電導層を備えた臨界電流密度の高い酸化物超電導層を提供することを目的の1つとする。

【0017】本発明は前記課題を解決するためになされたもので、本発明者が先に提供している反応生成数を複数備えた酸化物超電導層の製造装置を改良し、反応生成室毎に原料の種類や温度を任意に制御できる構成とすることで、結晶配向性に優れた臨界電流密度の高い酸化物超電導層を製造することができる装置の提供を目的の1つとする。また、本発明の方法は、銀の基材上に結晶配向性に優れ、臨界電流密度の高い酸化物超電導層を備えた酸化物超電導層の製造方法を提供することを目的の1つとする。本発明の方法は、銀の基材上に結晶配向性に優れた $Nd_1B_aZ_cCu_3O_x$ 、 $Yb_1B_aZ_cCu_3O_x$ 、または、 $Sm_1B_aZ_cCu_3O_x$ のいずれかの組成式の地下酸化物超電導層を備え、その上に、上部酸化物超電導層を備えた臨界電流密度の高い酸化物超電導層の製造方法を提供することを目的の1つとする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、銀からなる基材上に、X線極点分析図における4回対称性を示す2軸配向された $Nd_1B_aZ_cCu_3O_x$ 、 $Yb_1B_aZ_cCu_3O_x$ 、または、 $Sm_1B_aZ_cCu_3O_x$ のいずれかの組成で示されるものを主体とする地下酸化物超電導層が形成され、この地下酸化物超電導層上に1層以上の上部酸化物超電導層が積層されてなることを特徴とする。

【0019】本発明において、前記基材を Ag (100)<001>集合組織を有するものとすることができ、本発明において、前記上部酸化物超電導層として、 $RE_1B_aZ_cCu_3O_x$ なる組成 (ただし、REは、Y、L、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、T

b、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの中から選択される1種または2種以上を示す)で示される希土類酸化物系の超電導層とすることができる。

【0020】本発明の製造装置は、酸化物超電導体の原料ガスを化学反応させて移動中の基材表面に酸化物超電導層とするリアクタと、該リアクタの原料ガス供給手段と、前記リアクタ内のガス排気手段と、制御手段とが備えられてなる酸化物超電導体の製造装置において、前記リアクタが、基材導入部と、反応生成室と、基材導出部とにそれぞれ隔壁を介して区画され、該反応生成室が複数設けられ、これら隔壁に基材通過孔が形成されてリアクタの内部に基材搬送領域が形成されるとともに、前記直列配置された各反応生成室が独自に温度制御自在に構成されることを特徴とする。

【0021】本発明の製造装置において、前記反応生成室が3段以上に形成され、1段目の反応生成室が600℃～730℃の温度範囲に制御自在とされるとともに、前記2段目の反応生成室が750℃～800℃の温度範囲に制御自在とされてなる構成を採用できる。

【0022】本発明の製造方法は、酸化物超電導体の原料ガスをリアクタ内で化学反応させて移動中の基材表面に酸化物超電導層として堆積させる製造方法において、原料ガスを化学反応させる反応生成室を複数設けたリアクタと銀の基材を用い、この基材上に前記リアクタの第1段目の反応生成室において600℃～730℃の温度範囲で行う低温成膜処理で下地酸化物超電導層を形成した後、前記リアクタの第2段目以降の反応生成室において750℃～800℃の温度範囲で行う高温成膜処理で上部酸化物超電導層を形成することを特徴とする。本発明の製造方法において、前記下地酸化物超電導層としてN_d₁Ba₂Cu₃O_{7-x}、Yb₁Ba₂Cu₃O_{7-x}、または、Sm₁Ba₂Cu₃O_{7-x}のいずれかの組成を主体とする酸化物超電導層を用いることができる。

【0023】本発明の製造方法において、前記上部酸化物超電導層として、RE₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成(ただしREは、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Ybの中から選択される1種または2種以上を示す)で示される希土類酸化物系の超電導層を用いることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の一実施形態について説明する。図1は本発明に係る酸化物超電導体の製造装置の一例を示すもので、この例の製造装置は、略同等の構造を有する図2ないし図5にも示す3つのCVD反応装置30が組み込まれたリアクタ31を有し、これらのCVD反応装置30内においてテープ状の基材上に酸化物超電導層を形成できるようになっている。なお、本実施形態では3つのCVD反応装置30を設けた例について説明するが、本発明の目的を達成するためには、CVD反応装置30をリアクタ31に2つ

以上設けることが必要である。この例の図1ないし図5に示す製造装置は、横長の両端を閉じた筒型の石英製のリアクタ31を有し、このリアクタ31は、隔壁32、37、37、37、37、33により図2、3の各々の左側から順に基材導入部34と、反応生成室35A、35B、35Cと、基材導出部36に区画されているとともに、これらの反応生成室35A、35B、35Cの間には、個々に境界室38が区画されている。なお、リアクタ31を構成する材料は、石英に限らずステンレス鋼などの耐食性に優れた金属であっても良い。また、本実施形態では基材導入部34側から順に、第1段目の反応生成室35A、第2段目の反応生成室35B、第3段目の反応生成室35Cというように区別して呼称する。

【0025】前記隔壁32、37、37、37、37、33の下部中央には、図2および図3と図5に示すように長尺のテープ状の基材Tが通過可能な通過孔39がそれぞれ形成されており、リアクタ31の内部には、その中心部を長さ方向に横切る形で基材搬送領域Rが形成されている。更に、基材導入部34にはテープ状の基材Tを導入するための導入孔が形成されるとともに、基材導出部36には基材Tを導出するための導出孔が形成され、導入孔と導出孔の周縁部には、基材Tを通過させている状態で各孔の隙間を閉じて基材導入部34と基材導出部36を気密状態に保持する封止機構(図示略)が設けられている。

【0026】前記各反応生成室35A、35B、35Cの天井部には、図1と図2に示すように角筒型のガス拡散部40が取り付けられ、更にガス拡散部40の天井壁41には供給管53が接続され、供給管53の先端部には、スリットノズル53aが設けられている。また、各ガス拡散部40の底面が矩形状の開口部とされ、この開口部を介して各ガス拡散部40が反応生成室35Aまたは反応生成室35Bまたは反応生成室35Cに連通されている。前記境界室38の天井部には、遮断ガス供給手段38Bが供給管38Aを介し接続され、供給管38Aにおいて境界室38側の先端部には遮断ガス噴出部38aが形成されており、アルゴンガス等の遮断ガスが遮断ガス噴出部38aから境界室38に供給されるようになっている。

【0027】一方、反応生成室35A、35B、35Cおよび境界室38の下方には、図3に示すように前記基材搬送領域Rの長さ方向に沿って各反応生成室35および境界室38を貫通するように排気室70が設けられている。この排気室70の上部には図2、図3、図4に示すように基材搬送領域Rに通されたテープ状の基材Tの長さ方向に沿って細長い長方形のガス排気孔70a、70aが各反応生成室35と境界室38を貫通するようにそれぞれ形成されており、このガス排気孔70a、70aには、図3、図4に示すように、隔壁32、37、37、37、37、33の基材搬送領域Rの両側下端部

が貫通状態とされている。

【0028】また、排気室70の下部には複数本(図面では10本)の排気管70bの一端がそれぞれ接続されており、一方、これら複数本の排気管70bの他端は真空ポンプ71を備えた圧力調整装置72に接続されている。また、図3または図4に示すようにこれら複数本の排気管70bのうちの複数本(図面では4本)の排気管70bの排気口70c、70eは、基材搬送領域Rに通されたテープ状の基材Tの長さ方向に沿って設けられており、排気口70cは基材搬送領域Rにおいて隔壁32の上流側(図4では左側)と隔壁33の下流側(図4では右側)に位置され、排気口70eは境界室38の中央下部に位置されている。即ち、基材搬送領域Rに沿って上流側から順に排気口70c、70e、70f、70cの順に配列されている。

【0029】次に、前記複数本の排気管70bのうち、残り(図面では6本)の排気管70bの排気口70fは基材搬送領域Rの幅方向両側に並ぶように配置されている。前記複数本の排気管70bには、前記ガスの排気量を調整するためのバルブ(流量調整機構)70dがそれぞれ設けられている。従って、ガス排気口70a、70aが形成された排気室70と、排気口70c、70e、70fを有する複数本の排気管70b…と、バルブ70dと、真空ポンプ71と、圧力調整装置72によってガス排気機構(手段)80が構成される。このような構成のガス排気手段80によれば、CVD反応装置30の内部の原料ガス、酸素ガス、不活性ガス、および遮断ガスなどのガスをガス排気口70a、70aから排気室70、排気口70c、70e、70f、排気管70bを経て速やかに排出できるように構成されている。

【0030】前記CVD反応装置30の外部には、図1に示すように、第1段目から第3段目までの3つの反応生成室35A、35B、35Cを覆う外部加熱ヒータ47が設けられているとともに、外部加熱ヒータ47の内側に、第1段目から第3段目までの反応生成室35A、35B、35Cに対応するように、内部加熱ヒータ47A、47B、47Cが順に設置されている。更に、先の外部加熱ヒータ47への通電制御とは別個に各内部加熱ヒータ47A、47B、47Cに通電制御できるように個々に電源に接続されており、各内部加熱ヒータ47A、47B、47Cへの通電量を制御することで第1段目の反応生成室35Aと第2段目の反応生成室35Bと第3段目の反応生成室35Cの温度を独自に制御できるように構成されている。例えば、外部加熱ヒータ47の全体に通電してCVD反応装置30の全体を所定の加熱した上で、更に内部加熱ヒータ47A、47B、47Cに独自に通電する際、例えば、内部加熱ヒータ47Aのみへの通電量を他の内部加熱ヒータ47B、47Cへの通電量よりも低く設定することで、第1段目の反応生成室35の温度よりも第2段目と第3段目の反応生成室4

7B、47Cの温度を高く設定することができるように構成されている。

【0031】さらに、前記CVD反応装置30の外部において、基材導入部34が不活性ガス供給源51Aに、また、基材導出部36が酸素ガス供給源51Bにそれぞれ接続されている。また、各ガス拡散部40の天井壁44に接続された供給管53には、図1に示すように気化器55とポンプPを介して原料溶液収容容器50が接続され、更に供給管53に酸素ガス等のキャリアガス供給手段52が接続され、これらにより原料ガス供給手段54が構成されており、原料溶液を気化器55にてミスト状の気化ガスとすることで供給管53を介して各反応生成室35に必要な原料ガスを送ることができるように構成されている。

【0032】前記構成において、原料ガスの気化器55は、球状の胴部55aと、胴部55aの天井部分を貫通して設けられた針状のニードル管57を具備して構成され、ニードル管57の先端部から胴部55aの内部に原料溶液をミスト状に吹き出すことで原料ガスを生成できるように構成されている。

【0033】更に、リアクタ31の基材導出部36の外側には、リアクタ31内の基材搬送領域Rを通過するテープ状の基材38を巻き取るためのテンションドラム73と巻取ドラム74をケース75Aの内部に収容した基材搬送機構75が設けられている。また、基材導入部34の外側には、テープ状の基材38をリアクタ31に供給するためのテンションドラム76と送出ドラム77とをケース78Bの内部に収容した基材搬送機構78が設けられている。これらのケース75A、78Aは、リアクタ31の内部の減圧状態を崩さないように、リアクタ31の基材導入部34、基材導出部36にそれぞれ気密に接続されている。

【0034】また、リアクタ31の基材搬送領域R内には原料ガスや酸素ガスなどのガスの流れを測定する流量計(図示略)が取り付けられ、前記流量計および前記バルブ70dに制御手段82が電気的に接続されている。この制御手段82は、前記流量計の計測結果に基づいて各バルブ70dを調整し、リアクタ31内を移動中のテープ状の基材38の長さ方向及び幅方向への原料ガスや酸素ガスなどのガスの流れ状態を制御できるとともに、遮断ガス供給手段38Bに接続され、該境界室38に供給される遮断ガスの流れ状態を制御できるようになっている。

【0035】更に、前記制御手段82は、原料ガス供給手段54のキャリアガス供給手段52にも電気的に接続されることにより、前記基材搬送領域R内の流量計の計測結果に基づいてキャリアガスの供給量を調整し、供給管53を介してCVD反応装置30へ送る酸素ガス量も調整できるようになっている。以上の構成から、前述の反応生成室35A、35B、35Cが内部加熱ヒータ4

7 A、47 B、47 Cにより別個に温度制御自在に構成されるとともに、反応生成室35 A、35 B、35 Cが先の3つの気化器5とキャリアガス供給手段52に個々に接続されているので、それらの内部に供給される原料ガスの種類や酸素ガス分圧も個々に調整できるように構成されている。

【0036】次に前記のように構成されたCVD反応装置30を備えた酸化物超電導体の製造装置を用いてテープ状の基材T上に酸化物超電導層を形成し、図6に示すような基材T上に下地酸化物超電導層85 Aと上部酸化物超電導層85 Bとを有する酸化物超電導体85を製造する場合について説明する。図1に示す製造装置を用いて酸化物超電導体を製造するには、まず、テープ状の基材Tと原料溶液を用意する。

【0037】この基材Tは、長尺のものを用いることができるが、特に、銀のテープ基材であり、基材表面に(100)面を、基材長手方向に<001>を優先的に揃えた立方体集合組織を有するAg {100} <001>と称されるものを用いることができる。このAg {100} <001>テープ基材は、例えば、特開平07-192546号特許明細書、特開平08-190816号特許明細書、特願平11-110809号特許明細書等に開示されているものである。この基材Tは、先の特許出願に開示されている製造方法により得られるが、一例を略すると、純度99.99%以上の銀の塊を220℃に保ったまま複数回、例えば5回程度圧延処理して目的の厚さまで加工してテープを得た後、800℃で2時間程度アニールして得ることができる。

【0038】次に酸化物超電導体をCVD反応により生成させるための原料溶液は、酸化物超電導体を構成する各元素の金属錯体を溶媒中に分散させたものが好ましい。具体的には、 $Y_1B_2aCu_2O_x$ なる組成で広く知られる $YBaCuO$ 系の酸化物超電導層を形成する場合は、 Ba -ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン-ビス-1,10-フェナントロリン ($Ba(thd)_2(phen)_2$)と、 $Y(thd)_3$ と、 $Cu(thd)_2$ などを使用することができる。他には Y -ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート ($Y(DPM)_2$)と、 $Ba(DPM)_2$ と、 $Cu(DPM)_2$ などを用いることができる。

【0039】なお、酸化物超電導層には、 $YBaCuO$ 系の他に、 $RE_1B_2aCu_2O_x$ なる組成式で示される(ただし、 RE_1 は、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Ybの中から選択される1種または2種以上の希土類元素を示す)希土類系超電導層を適宜用いることができる。ここで例えば、 $YBaCuO$ 系以外の酸化物超電導層を製造する場合には、必要な組成系に応じて、トリフェニルビスマス(11 I)、ビス(ジビロイメタナト)ストロンチウム(1 I)、ビス(ジビロイメタナト)カルシウム(1

1)、トリス(ジビロイメタナト)ランタン(11 I)、などの金属錯体を適宜用いてそれぞれの系の酸化物超電導層の製造に供することができる。

【0040】本実施形態においては、3つの原料溶液収容容器50に収納されている原料溶液が同一のものではなく、第1段目の反応生成室35 Aに接続されている原料溶液収容容器50に $Nd_1B_2aCu_2O_x$ なる組成の酸化物超電導層形成用の溶液が収納され、第2段目と第3段目の反応生成室35 B、35 Cに接続されている原料溶液収容容器50に $RE_1B_2aCu_2O_x$ なる組成式で示されるいずれかの組成の酸化物超電導層形成用の溶液が収納されている。

【0041】前記のようなテープ状の基材Tを用意したならば、これを酸化物超電導体の製造装置内の基材搬送領域Rに基材搬送機構78により基材導入部34から所定の移動速度で送り込むとともに基材搬送機構68の巻取ドラム74で巻き取り、更に反応生成室35 A、35 B、35 C内の基材Tを外部加熱ヒータ47と内部加熱ヒータ47 A、47 B、47 Cで個々に所定の温度に加熱する。この加熱条件について、第1段目の反応生成室35 Aの温度を600℃～730℃の範囲、より好ましくは、600℃～700℃の範囲になるように加熱し、第2段目と第3段目の反応生成室35 B、35 Cの温度を先の温度範囲よりも高い温度範囲である750℃～800℃の範囲になるように加熱する。

【0042】なお、前記基材Tを送り込む前に、不活性ガス供給源51 Aから不活性ガスをバージガスとしてCVD反応装置30内に送り込むとともに、境界室38内に遮断ガス噴出部38 aを介して遮断ガスを送り込み、同時にCVD反応装置30の内部のガスを圧力調整装置72でガス排気孔70 a、70 aから排気室70、排気口70 c、70 e、70 f、排気管70 bを経由してCVD反応装置30内の空気等の不活性ガスを排除して内部を洗浄しておくことが好ましい。

【0043】基材TをCVD反応装置30内に送り込んだならば、気化器55から原料溶液のミストとキャリアガスを含む原料ガスを各反応生成室35 A、35 B、35 Cに送る。同時にCVD反応装置30の内部のガスを圧力調整装置72でガス排気孔70 a、70 aから排気室70、排気口70 c、排気管70 bを経由して排気する。これにより気化器55の圧力と反応生成室35との間に気圧差を生じさせ、この気圧差により原料溶液を気化器55の内部に吹き込んで、原料溶液を液滴(ミスト)状に変換し、酸素ガス等のキャリアガスと混合して原料ガスとしてガス拡散部40に供給することができる。

【0044】次に、CVD反応装置30の内部においては、供給管53の出口のスリットノズル部分からガス拡散部40に出た原料ガスが、ガス拡散部40の内面壁に沿って拡散しながら反応生成室35 A側、35 B側、35 C側に移動し、反応生成室35 A、35 B、35 Cの

内部を通り、次いで基材Tを上から下に横切るように移動してガス排気孔70a、70aに引き込まれるように移動させる際に、加熱された基材38の上面側で原料ガスを反応させて反応生成物としての酸化物超電導層を堆積させることができる。

【0045】ここで基材T上に反応生成物を堆積させる際に、制御手段82により、圧力調整装置72でガス排気孔70a、70aから排気室70、排気口70c、70e、70f、排気管70bを経て排気するとともに各バルブ70dを調整して各排気管70b内のガス流れを調整することにより、基材搬送領域Rを移動中のテーブル状の基材Tの長さ方向及び幅方向への原料ガスの流れ状態を制御しながらCVD反応を行う。同時に、遮断ガス供給手段38Bによって境界室38に遮断ガスを供給して、ガス排気孔70a、70aから排気室70、排気口70e、70f、排気管70bを経て排気することにより反応生成室35、35どうしの反応ガスの流通を遮断して反応生成室35内における酸素分圧等のガス状態の独立を維持する。更に、キャリアガスの供給量を調整して原料ガスの供給量を制御手段82により制御する。更に、外加熱ヒータ47と内部加熱ヒータ47Aへの通電制御によって第1段目の反応生成室35Aの温度を600℃～730℃の温度範囲、より好ましくは600℃～700℃の範囲に制御する。

【0046】また、CVD反応装置30内で反応が進行する間に、基材搬送領域Rを移動中のテーブル状の基材Tの長さ方向及び幅方向への原料ガスや酸素ガスなどのガスの流れ状態が変化して酸化物超電導層に悪影響を与える恐れが生じることがあるので、リアクタ31の基材搬送領域R内に設けられた流量計でガスの流量変化を測定し、この測定結果に基づいて制御手段82によって各バルブ70dやキャリアガス供給手段52から供給する酸素ガスを調整し、ガス流れ状態が常に好ましい流れ状態になるように制御し、これによってテーブル状の基材Tの長さ方向および幅方向に厚さの分布や組成が均一な酸化物超電導層を常に形成することができる。

【0047】第1段目の反応生成室35Aに到達した基材Tの上面側には、比較的低温度の600～730℃の範囲の温度でNd₁Ba₂Cu₃O_{7-x}、Yb₁Ba₂Cu₃O_{7-x}、または、Sm₁Ba₂Cu₃O_{7-x}のいずれかの組成式の酸化物超電導層85Aが生成され、続いて基材Tが第*

「表1」

材料	格子定数 (Å)	熱膨張係数 (10 ⁻⁶ / K)
Ag	a=4.09	20.6(-500℃)、22.4(-900℃)
Yb ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-x}	a=3.87、b=3.80	12.7(-500℃)、15.0(-900℃)
Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-x}	a=3.89、b=3.82	14.4(-500℃)、16.9(-900℃)
Sm ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-x}	a=3.91、b=3.85	
Nd ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _{7-x}	a=3.92、b=3.88	

【0050】以上のことから本実施形態の装置で製造された酸化物超電導層85は、良好な結晶配向性を有す

* 2段目の反応生成室35Bと第3段目の反応生成室35Cに到達した場合には、RE₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成式で示されるいずれかの組成の酸化物超電導層85Bが比較的高温度の750℃～800℃の温度で生成される。以上のように酸化物超電導層が形成された酸化物超電導層85は巻取ドラム74に巻き取られる。このようにして得られた酸化物超電導層85の断面構造を図6に示す。この例で酸化物超電導層85は、基材Tの上にNd₁Ba₂Cu₃O_{7-x}、Yb₁Ba₂Cu₃O_{7-x}、または、Sm₁Ba₂Cu₃O_{7-x}のいずれかの組成式の酸化物超電導層85Aと、RE₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成式で示されるいずれかの組成の上部酸化物超電導層85Bが積層されている。この上部酸化物超電導層85Bとして、例示すると、Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}、Nd₁Ba₂Cu₃O_{7-x}、Sm₁Ba₂Cu₃O_{7-x}、Gd₁Ba₂Cu₃O_{7-x}等である。

【0048】図6に示す酸化物超電導層85であるならば、Ag [100] <001>集合組織を有するテーブルからなる基材Tが用いられていて、この上に、銀の格子定数a=4.09Åに近い格子定数a=3.92Åを有するNd₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成の下部酸化物超電導層85Aが形成されているので、下部酸化物超電導層85AがAg [100] <001>集合組織のテーブルからなる基材Tに良好な結晶整合性をもってエピタキシャル成長されて積層されている結果、結晶配向性の良好な下部酸化物超電導層85Aが形成されている。これは、Nd₁Ba₂Cu₃O_{7-x}なる組成の下部酸化物超電導層85Aが格子定数a=3.92Åであって、Agの格子定数a=4.09Åと近いので結晶整合性が良好であるという理由と、600℃～730℃という比較的低温度の成膜温度を選択したことの複合効果によるものである。そして、この良好な結晶配向性の下部酸化物超電導層85A上に積層されている上部酸化物超電導層85Bも下部酸化物超電導層85Aに対してエピタキシャル成長しながら生成されるので良好な結晶配向性が得られる。従って全体として2軸配向性であり、極点図においては4回対称性を示す結晶配向性の良好な酸化物超電導層85A、85Bを備えた酸化物超電導層85を得ることができる。

【0049】なお、以下の表1に主な酸化物超電導体の結晶の格子定数とAgの格子定数とを比較して記載しておく。

る酸化物超電導層85A、85Bが積層されているので、臨界電流密度が高い優れた超電導特性を発揮する。

なお、Agの格子定数 4.09 \AA に対し、 $\text{Yb}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の組成式で示される酸化物超電導体は $a = 3.87 \text{ \AA}$ であり、格子定数差が大さいのでcube-on-cubeの状態での成膜は難しいが、逆に、diagonal-on-cubeの状態では成膜することが可能と考えられるので、本発明に適用することができる。

【0051】

【実施例1】「実施例1」図1に示す構造のCVD装置を用いるとともに、幅 3 mm 、長さ 100 cm 、厚さ 0.05 mm のAgテープ基材（Ag〔100〕〈001〉集合組織 90% を有するテープ基材）を用い、該基材の移動速度を 3.0 m/時間 に設定し、第1段目の反応生成室の温度を 700°C に設定し、第2段目の反応生成室の温度を 800°C に設定し、第3段目の反応生成室の温度を 800°C に設定した。次に、第1段目の反応生成室に供給される原料ガスの溶液として、 $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1.0:2.7:3.0$ の割合で各元素を含む後述のTHF原料溶液、第2段目の反応生成室に供給される原料ガスの溶液として、 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1.0:2.7:3.0$ の割合で各元素を含む後述のTHF原料溶液、第3段目の反応生成室に供給される原料ガスの溶液として、 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1.0:2.7:3.0$ の割合で各元素を含む後述のTHF原料溶液を用いた。

【0052】次に、前記THF原料溶液濃度 $7.3 \text{ wt.}\%$ 、THF原料供給速度 0.27 ml/分 、反応圧力 $5.0 \text{ Torr} (= 5 \times 133 \text{ Pa})$ 、第1段目の反応生成室の酸素分圧値を $0.55 \text{ Torr} (= 0.55 \times 133 \text{ Pa})$ 、第2段目の反応生成室の酸素分圧値を $1.35 \text{ Torr} (= 1.35 \times 133 \text{ Pa})$ 、第3段目の反応生成室の酸素分圧値を $1.43 \text{ Torr} (= 1.43 \times 133 \text{ Pa})$ として、各ガス供給部から基材テープ上に各原料ガスを吹き付け、第1段目の反応生成室において移動中の基材上に $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ なる組成の地下酸化物超電導層*

基材	Ag〔100〕〈001〉($3 \text{ mm} \times 100 \text{ cm} \times 0.05 \text{ mm}$)
基材移動速度	3.0 m/時間
設定成膜温度 (1/2/3段目)	$700^\circ\text{C}/800^\circ\text{C}/800^\circ\text{C}$
原料仕込み組成比 (1段目)	$1.0:2.7:3.0$
(2段目)	$1.0:2.7:3.0$
(3段目)	$1.0:2.7:3.0$
THF原料溶液濃度	$7.3 \text{ wt.}\%$
THF原料供給速度	0.27 ml/分
反応圧力	$5.0 \text{ Torr} (= 5 \times 133 \text{ Pa})$
設定酸素分圧値 (1/2/3段目)	$0.55/1.35/1.43 \text{ Torr} (\times 133 \text{ Pa})$

【0056】以上の条件で製造された $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜/ $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜/ $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜のX線極点分析結果から、図7に示す結果と同様に明瞭な4回対称性を示す、cube-on-cubeの成分が主体の結果を得ることができた。また、この試料において臨界電流密度 $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ (77 K 、 0 T)の優れた値を得

＊を成膜し、第2段目の反応生成室において移動中の基材上に $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ なる組成の上部酸化物超電導層を成膜し、第3段目の反応生成室において移動中の基材上に $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ なる組成の上部酸化物超電導層を成膜した。

【0053】ここで、THF（テトラヒドロフラン）原料溶液 $7.3 \text{ wt.}\%$ とは、 Ba -ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオン-ビス-1,10-フェナントロリン（ $\text{Ba}(\text{thd})_2(\text{phen})_2$ ）と、 $\text{Y}(\text{thd})_2$ と $\text{Cu}(\text{thd})_2$ とを $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1.0:2.7:3.0$ のモル比で混合し、テトラヒドロフラン溶液に $7.3 \text{ wt.}\%$ になるように添加した、酸化物超電導体製造用CVD原料溶液として著名なものである。また、 $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ なる組成の酸化物超電導層を形成する場合は、先の組成の溶液の代わりに、 $(\text{Ba}(\text{thd})_2(\text{phen})_2)$ と、 $\text{Nd}(\text{thd})_2$ と $\text{Cu}(\text{thd})_2$ を $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1.0:2.7:3.0$ のモル比で混合したTHF原料溶液を用いている。

【0054】得られた酸化物超電導層の $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜と $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜の合成面内配向性を示すX線極点分析図を図7に示す。図7に示す分析結果では、cube-on-cubeの成分が支配的となり、明瞭な4回対称性、即ち、2軸配向性を得ることができた。また、この酸化物超電導体の約 10 cm 部分を取り出して4端子法により臨界電流密度を測定したところ、 77 K 、 0 T （温度 77 K 、磁場 0 Tesla ）の条件において $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ となり、十分に優れた臨界電流密度を有する酸化物超電導体であることを確認できた。

【0055】「実施例2」図1に示す装置を用い、以下の条件で先の実施例と同等の銀基材を用いて銀基材上に $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜/ $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜/ $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜なる3層構造の酸化物超電導層を形成した。

基材 Ag〔100〕〈001〉($3 \text{ mm} \times 100 \text{ cm} \times 0.05 \text{ mm}$)

基材移動速度 3.0 m/時間

設定成膜温度 (1/2/3段目) $700^\circ\text{C}/800^\circ\text{C}/800^\circ\text{C}$

原料仕込み組成比 (1段目) $1.0:2.7:3.0$

(2段目) $1.0:2.7:3.0$

(3段目) $1.0:2.7:3.0$

THF原料溶液濃度 $7.3 \text{ wt.}\%$

THF原料供給速度 0.27 ml/分

反応圧力 $5.0 \text{ Torr} (= 5 \times 133 \text{ Pa})$

設定酸素分圧値 (1/2/3段目) $0.55/1.35/1.43 \text{ Torr} (\times 133 \text{ Pa})$

ることができた。なお、 $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜/ $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜/ $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜の3層構造であるならば、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜が大気中の水分と反応し易く、膜表面が容易に劣化すること、 $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜が大気中に放置しても安定であり、水分による変質や劣化のないことが知られていることを考慮する

と、 $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜の単層構造、あるいは最外層に $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜を配置する構造の酸化物超電導導体 に比べて本実施例構造では大気中における長期間の保管 に有利な構造を提供できる。

基材	Ag {100} <001> (3mm ² x 100cm ² x 0.05mm ²)
基材移動速度	3.0 m/時間
設定合成温度 (1/2/3段目)	800℃/800℃/800℃
原料仕込み組成比 (1段目)	1.0 : 2.7 : 3.0
(2段目)	1.0 : 2.7 : 3.0
(3段目)	1.0 : 2.7 : 3.0
THF 原料溶液濃度	7.3 wt. %
THF 原料供給速度	0.27 ml/分
反応圧力	5.0 Torr (= 5 × 133 Pa)
設定酸素分圧値 (1/2/3段目)	1.35/1.35/1.43 Torr (× 133 Pa)

【0058】以上の条件で製造された $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜の X 線極点分析結果を図 8 に示し、銀基材の X 線極点分析結果を図 9 に示す。図 8 に示す結果から、1 段目、2 段目、3 段目の反応生成室の温度をいずれも 800℃ に設定して成膜すると、4 回対称性を有する良好な配向性の銀テープ基材上であっても、8 回対称性を示す※20

基材	Ag {100} <001> (3mm ² x 100cm ² x 0.05mm ²)
基材移動速度	3.0 m/時間
設定合成温度 (1/2/3段目)	760(740)℃/760(740)℃/760(740)℃
原料仕込み組成比 (1段目)	1.0 : 2.7 : 3.0
(2段目)	1.0 : 2.7 : 3.0
(3段目)	1.0 : 2.7 : 3.0
THF 原料溶液濃度	7.3 wt. %
THF 原料供給速度	0.27 ml/分
反応圧力	5.0 Torr (= 5 × 133 Pa)
設定酸素分圧値 (1/2/3段目)	1.35/1.35/1.43 Torr (× 133 Pa)

【0060】以上の条件において 760℃ の成膜温度条件で製造された $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜の X 線極点分析結果を図 10 に示し、740℃ の成膜温度条件で製造された $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜の X 線極点分析結果を図 11 に示す。図 10 と図 11 に示す結果から、1 段目、2 段目、3 段目の反応生成室の温度をいずれも 760℃、あるいはいずれも 740℃ に設定して成膜すると、cube-on-cube の成分が支配的となり、diagonal-on-cube の成分★

反応生成室の合成温度	cube-on-cube : diagonal-on-cube
800℃	1 : 0.93
760℃	1 : 0.75
740℃	1 : 0.68

【0062】この関係から、Ag {100} <001> テープ基材上に合成した $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜の面内配向性は、合成温度が低いほど改善される傾向にあることが明らかとなった。これは、Ag と $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜との格子不整合性が低温成膜 (740~760℃ 成膜) で若干緩和されたためと考えられる。

【0063】以上のことから、第 1 段目の反応生成室の合成温度を 740℃ 未満、即ち、730℃ 以下に設定す

※【0057】「比較例 1」図 1 に示す装置を用い、以下の条件で先の実施例と同等の基材を用いて基材上に $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ なる組成の酸化物超電導層を形成した。

※配向性の悪い $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜が生成されてしまうことが明らかである。

【0059】「比較例 2」図 1 に示す装置を用い、以下の条件で先の実施例と同等の基材を用いて基材上に $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ なる組成の酸化物超電導層を形成した。

★による極点ピークの強度が小さくなる傾向を有することが、各図の矢印で示す部分のように認められた。これは、成膜時の温度が低くなったことで結晶の乱れる割合が減少したためであると考えられる。

【0061】図 8 と図 10 と図 11 に示す X 線極点分析図の Nd (103) ピークの強度から見積もられる cube-on-cube の成分と diagonal-on-cube の成分の比率を以下に記載する。

ること $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜の結晶配向性を良好にすることができると考えられるとともに、この種の $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜の合成温度としては下限と思われる 600℃ を超える合成温度で第 1 段目の反応生成室で合成するならば、cube-on-cube の成分を主体とする結晶配向性に優れた $Nd_1Ba_2Cu_3O_x$ 膜を Ag {100} <001> テープ基材上の合成できるものと考えられる。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、2軸配向性を有する銀の基材上に、配向性の良好な $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Yb}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、 $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、または、 $\text{Sm}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ のいずれかの組成式の下地酸化物超電導層を有し、更にその上に上部酸化物超電導層を有するので、両方の酸化物超電導をまとめた全体として結晶配向性の良好な、臨界電流密度の高い酸化物超電導層を具備する酸化物超電導体を得ることができる。また、銀の基材が $\text{Ag} [100] < 001 >$ なる集合組織を有するものであることで配向性の良好な下地酸化物超電導層を確実に備えさせることができる。次に、上部酸化物超電導層として、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ なる組成（ただし、REは、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Ybの中から選択される1種または2種以上を示す）で示される希土類酸化物系の超電導層を用いることができ、いずれの希土類系酸化物超電導層を選択しても下地酸化物超電導層に対して良好に結晶配向させた酸化物超電導層を有する本発明構造を得ることができる。

【0065】次に、本発明において、銀の基材上に原料ガスを反応させて酸化物超電導層を生成させる反応生成室を複数設けた装置を用い、基材上に下地酸化物超電導層を600～730℃の温度範囲で生成し、その上に上部酸化物超電導層を750～800℃で生成させるならば、銀の基材上に、2軸配向した、極点図において4回対称性を有する結晶配向性の良好な下地酸化物超電導層を生成させることができる。そして、その上に他の反応生成室において上部酸化物超電導層を生成させるならば、下地酸化物超電導層に対して結晶整合した状態の上部酸化物超電導層を生成できるので、結果的に全体として結晶配向性に優れた酸化物超電導層を備えた臨界電流密度の高い酸化物超電導体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明に係る酸化物超電導体の製造装置の一実施形態を示す側面略図。

【図2】 図2は図1に示す製造装置の反応生成室を*

*す拡大斜視図。

【図3】 図3は図1に示す製造装置の反応生成室の断面略図。

【図4】 図4は図1に示す製造装置の反応生成室の平面略図。

【図5】 図5は図1に示す製造装置の反応生成室の一部断面図。

【図6】 図6は本発明方法で得られた酸化物超電導体の一例を示す断面図。

10 【図7】 実施例で得られた酸化物超電導層の $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 膜と $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 膜の合成面内配向性を示すX線極点分析図。

【図8】 比較例1で得られた酸化物超電導層のX線極点図。

【図9】 比較例1で得られた酸化物超電導層におけるAg基材のX線極点図。

【図10】 比較例2で得られた酸化物超電導層のX線極点図。

20 【図11】 比較例2で得られた酸化物超電導層におけるAg基材のX線極点図。

【図12】 従来のCVD装置の第1の例を示す構成図。

【図13】 図12に示すCVD装置で得られた酸化物超電導層のX線極点図。

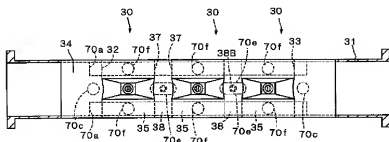
【図14】 図12に示すCVD装置で酸化物超電導層を製造する場合に用いた銀基材のX線極点図。

【図15】 従来のCVD装置の第2の例を示す構成図。

【符号の説明】

30 31…リアクタ、54…原料ガス供給手段、80…ガス排気手段、82…制御手段、34…基材導入部、35A、35B、35C…反応生成室、36…基材導出部、39…通過孔、R…基材搬送領域、T…基材、85…酸化物超電導層、85A…下地酸化物超電導層、85B…上部酸化物超電導層。

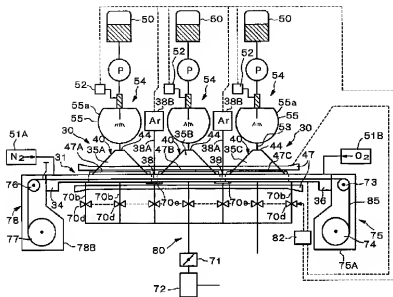
【図4】



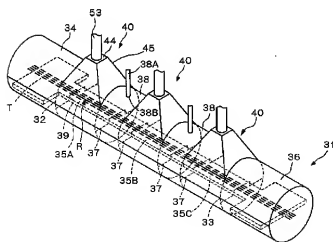
【図6】



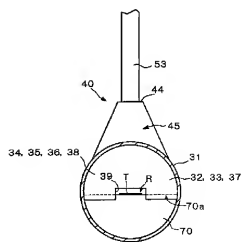
【図1】



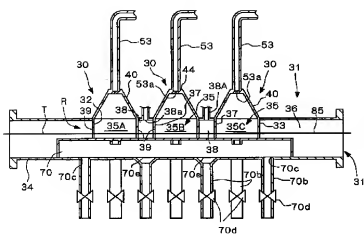
【図2】



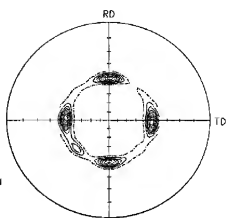
【図5】



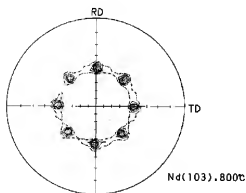
【図3】



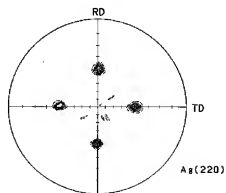
【図7】



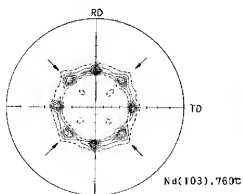
【図8】



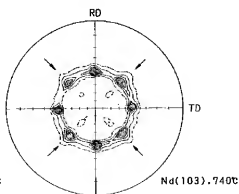
【図9】



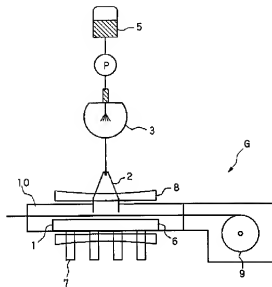
【図10】



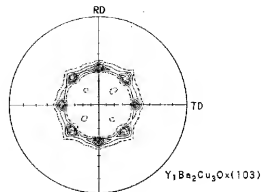
【図11】



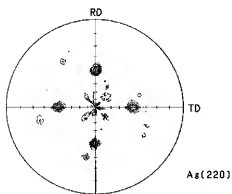
【図12】



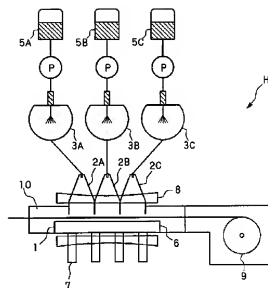
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 齊藤 隆
東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72)発明者 長屋 重夫
愛知県名古屋市長高町字北関山20番地
の1 中部電力株式会社電力技術研究所内
Fターム(参考) 5G321 AA01 AA04 BA01 BA03 BA05
BA11 CA04 CA21 CA27 DB40
DB47